

**LIQUID CRYSTAL SEALING AGENT AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY CELL  
USING THE SAME**

**Patent number:** JP2004061925  
**Publication date:** 2004-02-26  
**Inventor:** ASANO TOYOFUMI; SATO TOSHIYA; OCHI NAOYUKI;  
KUDO MASARU; HIRANO MASAHIRO  
**Applicant:** NIPPON KAYAKU KK  
**Classification:**  
- international: **C08F299/02; C08G59/50; C08K3/00; C08L63/10;  
C09K3/10; G02F1/1339; C08F299/00; C08G59/00;  
C08K3/00; C08L63/00; C09K3/10; G02F1/13; (IPC1-7):  
G02F1/1339; C08F299/02; C08G59/50; C08K3/00;  
C08L63/10; C09K3/10**  
- european:  
**Application number:** JP20020221166 20020730  
**Priority number(s):** JP20020221166 20020730

**Report a data error here**

**Abstract of JP2004061925**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a liquid crystal sealing agent having extremely low contamination property for a liquid crystal, excellent laminating property and workability of coating on a substrate, a long period for use, good storage stability and high adhesion strength.

**SOLUTION:** The agent contains as essential components: (a) a partially esterified epoxyacrylate resin or a partially esterified epoxymethacrylate resin obtained by esterification of an epoxy resin having at least two or more epoxy groups in one molecule with an acrylic acid or a methacrylic acid by 30 to 80% equivalent with respect to the epoxy groups in the epoxy resin; (b) a radical producing photopolymerization initiator; (c) a polyfunctional hydrazide compound; (d) a monohydrazide compound; and (e) a filler having  $\leq 3$  [ $\mu$ ]m average particle size.  
**COPYRIGHT:** (C)2004,JPO

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-61925

(P2004-61925A)

(43) 公開日 平成16年2月26日 (2004.2.26)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
G02F 1/1339	G02F 1/1339 505	2H089
C08F 299/02	C08F 299/02	4H017
C08G 59/50	C08G 59/50	4J002
C08K 3/00	C08K 3/00	4J027
C08L 63/10	C08L 63/10	4J036

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-221166 (P2002-221166)	(71) 出願人	000004086
(22) 出願日	平成14年7月30日 (2002.7.30)		日本化薬株式会社
			東京都千代田区富士見1丁目11番2号
		(72) 発明者	浅野 豊文
			埼玉県さいたま市上落合6-7-17
		(72) 発明者	佐藤 俊也
			埼玉県さいたま市北袋町2-336
		(72) 発明者	落 直之
			埼玉県さいたま市北袋町2-336
		(72) 発明者	工藤 勝
			埼玉県さいたま市上落合6-11-10
		(72) 発明者	平野雅浩
			埼玉県上尾市上473-1
		Fターム (参考)	2H089 LA15 MA04Y MA05Y MA07Y NA22
			NA45 PA15 QA14 QA16
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶シール剤およびそれを用いた液晶表示セル

## (57) 【要約】

【課題】 液晶に対して極めて汚染性が低く、基板への塗布作業性と貼り合わせ性に優れ、可使時間が長く、保存安定性が良く、強い接着強度を有する液晶シール剤を提案すること。

【解決手段】 (a) 1分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂に対して、そのエポキシ樹脂のエポキシ基に対して30～80%当量のアクリル酸又はメタクリル酸をエステル化反応させて得られる部分エステル化エポキシアクリレート樹脂又は部分エステル化エポキシメタクリレート樹脂、(b) ラジカル発生型光重合開始剤、(c) 多官能ヒドラジド化合物、(d) モノヒドラジド化合物、(e) 平均粒径が3 μm以下の充填剤を必須成分として含有する液晶シール剤。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(a) 1分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂に対して、そのエポキシ樹脂のエポキシ基に対して30～80%当量のアクリル酸又はメタクリル酸をエステル化反応させて得られる部分エステル化エポキシアクリレート樹脂又は部分エステル化エポキシメタクリレート樹脂、(b) ラジカル発生型光重合開始剤、(c) 多官能ヒドラジド化合物、(d) モノヒドラジド化合物、(e) 平均粒径が3 μm以下の充填剤を必須成分として含有する液晶シール剤。

## 【請求項 2】

更に(f) (メタ) アクリル酸エステルのモノマー及び／又はオリゴマーを含有する請求項1に記載の液晶シール剤。 10

## 【請求項 3】

(a) 成分に用いるエポキシ樹脂がビスフェノールA型液状エポキシ樹脂及び／又はビスフェノールF型液状エポキシ樹脂である請求項1又は2に記載の液晶シール剤。

## 【請求項 4】

(a) 成分に用いるエポキシ樹脂中の加水分解性塩素量が600 ppm以下である請求項1乃至3の何れか1項に記載の液晶シール剤。

## 【請求項 5】

(b) ラジカル型光重合開始剤がカルバゾール系開始剤である請求項1乃至4の何れか1項に記載の液晶シール剤。 20

## 【請求項 6】

(c) 多官能ヒドラジド化合物が芳香族多官能ヒドラジド化合物である請求項1乃至5のいずれか1項に記載の液晶シール剤。

## 【請求項 7】

(c) 多官能ヒドラジド化合物が2種類以上の多官能ヒドラジド化合物の混合物である請求項1乃至6のいずれか1項に記載の液晶シール剤。

## 【請求項 8】

(c) 多官能ヒドラジド化合物が芳香族ジヒドラジド化合物と1, 3-ビス(ヒドラジノカルボノエチル)-5-イソプロピルヒダントインの混合物である請求項1乃至7のいずれか1項に記載の液晶シール剤。 30

## 【請求項 9】

芳香族ジヒドラジド化合物がイソフタル酸ジヒドラジドである請求項1乃至8のいずれか1項に記載の液晶シール剤。

## 【請求項 10】

(d) モノヒドラジド化合物が芳香族カルボン酸ヒドラジドである請求項1乃至9のいずれか1項に記載の液晶シール剤。

## 【請求項 11】

芳香族カルボン酸ヒドラジド化合物がサリチル酸ヒドラジドである請求項10に記載の液晶シール剤。

## 【請求項 12】

請求項1乃至11のいずれか1項記載の液晶シール剤の硬化物でシールされた液晶表示セル。 40

## 【請求項 13】

一方の基板に形成された請求項1乃至11のいずれか1項に記載の液晶シール剤の内側に液晶を滴下した後、もう一方の基板を貼り合わせることを特徴とする液晶表示セルの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、液晶シール剤及びそれを用いた液晶表示セルに関する。より詳しくは、一方の 50

基板に形成された光熱硬化併用型の液晶シール剤の内側に液晶を滴下した後、もう一方の基板を貼り合わせ、該液晶シール剤を硬化させることにより液晶が封止される液晶表示セルの製造に用いる液晶シール剤及びそれを用いて製造された液晶表示セルに関する。

【0002】

【従来の技術】

近年の液晶表示セルの大型化に伴い、液晶表示セルの製造法として、より量産性の高い、いわゆる液晶滴下工法が提案されていた（特開昭63-179323号、特開平10-239694号）。具体的には、一方の基板に形成された液晶シール剤の内側に液晶を滴下した後、もう一方の基板を貼り合わせるにより液晶が封止される液晶表示セルの製造方法である。

10

【0003】

しかし、液晶滴下工法は、液晶シール剤がまず未硬化の状態では液晶に接触するため、その際に液晶シール剤の成分が液晶に溶解して液晶の比抵抗を低下させてしまう不良が発生する問題点があり、液晶表示セルの量産方法としては本格的には普及していない。

【0004】

液晶滴下工法での液晶シール剤の貼り合わせの硬化方法として、熱硬化法、光硬化法、光熱硬化併用法が考えられている。

【0005】

熱硬化法では、加熱による液晶の膨張により硬化途中の低粘度化した液晶シール剤から液晶が漏れてしまう問題と低粘度化した液晶シール剤の成分が液晶に溶解してしまう問題が解決困難であり、いまだ実用化されていない。また、特開平9-194567号、特開平10-3084号には、部分アクリル化エポキシアクリレートと加熱によりラジカルが発生する有機過酸化物と熱硬化剤からなる液晶シール剤で、加熱硬化型液晶シール剤があげられているが、この液晶シール剤を液晶滴下工法に使用した場合、加熱時に接触している液晶に有機過酸化物が溶出して不良が発生してしまう。

20

【0006】

光硬化法に用いられる液晶シール剤としては、光重合開始剤によりカチオン重合型とラジカル重合型の2種類があげられる。カチオン重合型の液晶シール剤としてたとえば特開平05-156230号があげられるが、この液晶シール剤は光硬化の際にイオンが発生するため、液晶滴下工法に使用した場合、接触状態の液晶中にイオン成分が溶出し、液晶の比抵抗を低下させる問題がある。ラジカル重合型の液晶シール剤として特開平01-243029号があげられるが、光硬化時の硬化収縮が大きいために、接着強度が弱いという問題点がある。また、カチオン重合型とラジカル重合型の両方の光硬化法に関わる問題として、液晶表示セルのアレイ基板のメタル配線部分やカラーフィルター基板のブラックマトリックス部分により液晶シール剤に光が当たらない遮光部分があるため、液晶滴下工法での光硬化による液晶シール剤の硬化では、遮光部分が未硬化になる問題が生じる。

30

【0007】

以上、述べてきたように液晶滴下工法での液晶シール剤の貼り合わせの硬化方法として、熱硬化法、光硬化法は様々な問題点を抱えており、現実には光熱硬化併用法が最も実用的な工法と考えられる。光熱硬化併用法は、基板にはさまれた液晶シール剤に光を照射して一次硬化させた後、加熱して二次硬化させることを特徴とする。光熱併用法の液晶シール剤では、光照射前後、加熱硬化の各工程において液晶シール剤が液晶を汚染しないこと、遮光部分で光硬化が不十分な部分が発生してもその後の加熱工程においてその部分からの汚染がないことが重要である。また作業性の観点からは、室温下における使用時の粘度変化が少なく可使時間が良好であることが望まれる一方で、大型ガラス基板の反りを最小限にする為に一般に120℃1時間程度の低温硬化が求められている。

40

【0008】

光熱硬化併用型液晶シール剤としては、特開昭58-105124号、特開平01-266510号が提案されているが、未硬化の状態での液晶シール剤の液晶への接触問題や遮光部分の硬化を想定していないので不十分である。特開平07-13175号、特開平0

50

8-328026号にあげられている熱硬化成分と光硬化成分を配合した光熱硬化併用型の液晶シール剤では、この液晶シール剤を液晶滴下工法に用いた場合、液晶シール剤に含有されているモノマーが液晶中に溶出してしまう不良が発生する。特開平06-160872号には、部分エステル化ビスフェノールA型エポキシアクリレート樹脂と光開始剤、熱硬化剤を含有した液晶シール剤を、液晶注入口を開けて液晶シール剤で2枚の基板を貼り合わせる従来法によるLCD製造に対して提案されているが、この液晶シール剤は光開始剤及び熱硬化剤の選定に未硬化状態で液晶に接触したまま硬化させることを想定していないため、液晶滴下工法に用いることができない。

#### 【0009】

光熱併用法の液晶シール剤としては、ラジカル重合機構で重合する液晶シール剤が特開平 9-5759号により提案されているが、加熱時に未反応の熱硬化剤成分が液晶に溶出する、遮光部分が未硬化になるラジカル重合主体の液晶シール剤のためガラスに対する接着強度が熱硬化タイプと比較して劣る、非常に長い硬化時間を要する等、実用には不十分と考えられる。

【0010】特許第3162179号では部分アクリル化エポキシ樹脂と光重合開始剤、熱硬化成分としてエポキシ樹脂と潜在性熱硬化剤を含有する光熱硬化併用型液晶シール剤が挙げられている。また、特開2001-133794号には、液晶滴下工法に用いる液晶シール剤は、未硬化状態で接触した液晶に対する比抵抗値の低下が少ない光硬化成分、熱硬化成分及び光硬化剤を含有する液晶シール剤であることが提案されている。これらの実施例においては潜在性の熱硬化剤として1, 3-ビス(ヒドラジノカルボノエチル)-5-イソプロピルヒダントインが用いられている。このような固体分散タイプの潜在性熱硬化剤の場合、その潜在性は粒径、融点に依存するところが大きい。粒径に関しては不均一で大きな粒径のものがあると、硬化が均一に行われず未硬化成分が液晶中に溶出したりして液晶の表示不良が発生する為ある程度小さいことが必要で、具体的には平均粒径3 $\mu$ m以下程度であることが望ましい。1, 3-ビス(ヒドラジノカルボノエチル)-5-イソプロピルヒダントインは潜在性硬化剤としては比較的低融点(約120℃)であり、先に述べた粒度での潜在性は決して良好ではないことから、1, 3-ビス(ヒドラジノカルボノエチル)-5-イソプロピルヒダントインを用いた光熱併用型シール剤の室温における粘度安定性は悪く、可使時間は短いと考えられる。

#### 【0011】

エポキシ樹脂硬化系において、より長い可使時間と低温短時間硬化を両立する方法としては、潜在性硬化剤と潜在性硬化促進剤を併用する方法が一般的である。先に引用した例においてもイミダゾール誘導体が硬化剤、硬化促進剤として適するとされている。しかしながら低電圧駆動性、高速応答性の液晶組成物においては、硬化促進剤として使用されるイミダゾール誘導体、ホスフィン系化合物、第三級アミンの汚染に非常に敏感であり硬化促進成分としては不適である。

#### 【0012】

以上述べてきたように、従来提案されてきた液晶滴下工法用の光熱硬化併用型液晶シール剤は、液晶汚染性、接着強度、室温での可使時間、低温硬化性について同時に満足の得られるものではない。

#### 【0013】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、一方の基板に形成された液晶シール剤の内側に液晶を滴下した後、もう一方の基板を貼り合わせて、液晶シール部に光照射後、加熱硬化で液晶表示セルが製造される液晶滴下工法に用いられる液晶シール剤に関するものであり、工程を通して液晶に対して極めて汚染性が低く、基板への塗布作業性、貼り合わせ性、接着強度、室温での可使時間、低温硬化性に優れる液晶シール剤を提案するものである。

#### 【0014】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは前記した課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成させたもの

である。即ち本発明は、

(1) (a) 1分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂に対して、そのエポキシ樹脂のエポキシ基に対して30～80%当量のアクリル酸又はメタクリル酸をエステル化反応させて得られる部分エステル化エポキシアクリレート樹脂又は部分エステル化エポキシメタクリレート樹脂、(b) ラジカル発生型光重合開始剤、(c) 多官能ヒドラジド化合物、(d) モノヒドラジド化合物、(e) 平均粒径が3  $\mu$ m以下の充填剤を必須成分として含有する液晶シール剤、

(2) 更に(f) (メタ) アクリル酸エステルモノマー及び/又はオリゴマーを含有する(1)に記載の液晶シール剤、

(3) (a) 成分に用いるエポキシ樹脂がビスフェノールA型液状エポキシ樹脂及び/又はビスフェノールF型液状エポキシ樹脂である(1)又は(2)に記載の液晶シール剤、

(4) (a) 成分に用いるエポキシ樹脂中の加水分解性塩素量が600ppm以下である(1)乃至(3)の何れか1項に記載の液晶シール剤、

(5) (b) ラジカル型光重合開始剤がカルバゾール系開始剤である(1)乃至(4)の何れか1項に記載の液晶シール剤、

(6) (c) 多官能ヒドラジド化合物が芳香族多官能ヒドラジド化合物である(1)乃至(5)のいずれか1項に記載の液晶シール剤、

(7) (c) 多官能ヒドラジド化合物が2種類以上の多官能ヒドラジド化合物の混合物である(1)乃至(6)のいずれか1項に記載の液晶シール剤、

(8) (c) 多官能ヒドラジド化合物が芳香族ジヒドラジド化合物と1,3-ビス(ヒドラジノカルボノエチル)-5-イソプロピルヒダントインの混合物である(1)乃至(7)のいずれか1項に記載の液晶シール剤、

(9) 芳香族ジヒドラジド化合物がイソフタル酸ジヒドラジドである(1)乃至(8)のいずれか1項に記載の液晶シール剤、

(10) (d) モノヒドラジド化合物が芳香族カルボン酸ヒドラジドである(1)乃至(9)のいずれか1項に記載の液晶シール剤、

(11) 芳香族カルボン酸ヒドラジド化合物がサリチル酸ヒドラジドである(10)に記載の液晶シール剤、

(12) (1)乃至(11)のいずれか1項記載の液晶シール剤の硬化物でシールされた液晶表示セル、

(13) 一方の基板に形成された(1)乃至(11)のいずれか1項に記載の液晶シール剤の内側に液晶を滴下した後、もう一方の基板を貼り合わせることを特徴とする液晶表示セルの製造方法、

に関する。

【0015】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で用いられる部分エステル化エポキシアクリレート樹脂又は部分エステル化エポキシメタクリレート樹脂(a)成分の合成原料のエポキシ樹脂としては、1分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有していれば、特に限定されるものではなく、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、N,N-ジグリシジルエーテル、N,N-ジグリシジルアニリン、レゾルシノールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ヘキサヒドロ無水フタル酸ジグリシジルエステル等の一般に製造、販売されているエポキシ樹脂が挙げられる。これらのエポキシ樹脂は2種以上のエポキシ樹脂を混合して用いても良い。

【0016】

本発明で用いられる部分エステル化エポキシアクリレート樹脂又は部分エステル化エポキシメタクリレート樹脂(a)成分の合成原料のエポキシ樹脂としては、以上のように特に限定されるものではないが、好ましくは樹脂自身の液晶汚染性の低さ及び粘度の低さから

ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂、ビスフェノールF型液状エポキシ樹脂が好ましい。これらの液状エポキシ樹脂は低粘度であるため、このものを原料とした液晶シール剤は低粘度で作業性に優れた液晶シール剤となる。

#### 【0017】

また、本発明に使用するエポキシ樹脂の加水分解性塩素量は600ppm以下、好ましくは300ppm以下である。加水分解性塩素量が600ppmより多くなると液晶に対する液晶シール剤の汚染性が問題になる。加水分解性塩素量は、例えば約0.5gのエポキシ樹脂を20mlのジオキサンに溶解し、1NのKOH/エタノール溶液5mlで30分還流した後、0.01N硝酸銀溶液で滴定することにより定量することができる。

#### 【0018】

部分エステル化エポキシアクリレート樹脂又は部分エステル化エポキシメタクリレート樹脂(a)成分は、前述した分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂にそのエポキシ樹脂のエポキシ基に対して30~80%当量、好ましくは40~70%当量のアクリル酸又はメタクリル酸をエステル化反応させて得ることができる。この合成反応は一般的に知られている方法により行える。例えば、エポキシ樹脂に所定の当量比のアクリル酸又はメタクリル酸を触媒(例えば、ベンジルジメチルアミン、トリエチルアミン、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、トリフェニルホスフィン、トリフェニルスチビン等)と、重合防止剤(例えば、メトキノン、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、フェノチアジン、ジブチルヒドロキシトルエン等)を添加して例えば80~110℃でエステル化反応を行う。こうして得られた(a)成分は、1分子中にラジカル重合性の(メタ)アクリロイル基とエポキシ基を合わせ持つ部分エステル化エポキシ(メタ)アクリレート樹脂である。従って、これを含有する液晶シール剤は、光照射時に分子中の(メタ)アクリロイル基が架橋反応するため、その後の加熱時には未硬化の樹脂が光硬化の際の架橋構造に取り込まれているため、加熱時に低粘度化して液晶に溶出することが防止できる。また、遮光部分の液晶シール剤については、分子中の(メタ)アクリロイル基が架橋反応しないが、その後の加熱により分子中のエポキシ基が架橋反応することにより、遮光部分についても樹脂が架橋構造に取り込まれ液晶に溶出することが無い液晶シール剤を得ることができる。(a)成分の合成に用いるエポキシ樹脂として、1分子中に1個のエポキシ基しか含有しないエポキシ樹脂は、1分子中にラジカル重合性の(メタ)アクリロイル基とエポキシ基の両方を合わせ持つ部分エステル化エポキシ(メタ)アクリレート樹脂が合成できないため、使用されない。また、得られた部分エステル化エポキシ(メタ)アクリレート樹脂の(メタ)アクリロイル基の当量の比率が、全当量の30%未満の時は、光硬化性が不十分となり、液晶に対する防汚性が悪くなる。また、(メタ)アクリロイル基の当量の比率が全当量の80%を超える場合は、硬化後のガラス基板に対する接着強度が低下してしまう。尚、エポキシ当量はJIS K7236により測定される。

#### 【0019】

本発明の液晶シール剤には硬化速度及び粘度の調整を目的として光硬化樹脂成分である(f)(メタ)アクリル酸エステルモノマー及び/又はオリゴマーを含有させても良い。例えば、ジペンタエリスリトールと(メタ)アクリル酸の反応物、ジペンタエリスリトール・カプロラクトンと(メタ)アクリル酸の反応物等が挙げられるが、液晶に対する汚染性が低いものならば特に制限されるものではない。

#### 【0020】

本発明に用いられるラジカル発生型光重合開始剤(b)としては、例えば、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ジエチルチオキサントン、ベンゾフェノン、2-エチルアンスラキノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-1-プロパン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド等を挙げることができ、好ましくはカルバゾール系開始剤があげられ、更に好ましくは液晶汚染性が低い3,6-ビス(2-メチル-2-モルホリノプロピオニル)-9-n-オクチルカルバゾールを用いることが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0021】

本発明の液晶シール剤中、(a)成分に対する成分(b)ラジカル発生型光重合開始剤の配合比は、(a)成分100重量部に対して0.1~10重量部が好ましく、特に好ましくは0.5~3重量部である。ラジカル発生型光重合開始剤の量が0.1重量部より少ないと光硬化反応が充分でなくなり、10重量部より多くなると開始剤の量が多すぎて液晶に対する開始剤の汚染が問題になる。

## 【0022】

本発明の液晶シール剤は熱硬化成分として(c)多官能ヒドラジド化合物と(d)モノヒドラジド化合物を含有する。

## 【0023】

液晶滴下方式の液晶シール剤の熱硬化成分は、光照射後、加熱した時に液晶シール剤が液晶を汚染することなく均一に速やかに反応を開始すること、使用時には室温下における粘度変化が少なく可使時間が良好であることが重要である。熱硬化条件としては大型ガラス基板の反りを最小限にする為に一般に120℃1時間程度の低温硬化が求められている。

## 【0024】

これらの要求特性を同時に満たす為には固体分散タイプの潜在性硬化剤を用いるのが良いが、固体分散タイプの潜在性熱硬化剤の場合、粒径が不均一で大きな粒径のものがあつたり、分散が不充分で偏りが生じていたりすると、硬化が均一に行われず未硬化成分が液晶中に溶出したりして液晶の表示不良が発生してしまう。そのため、熱硬化剤の分散は充分に行う必要があるが、熱硬化剤の粒径を細かくして均一に分散すると固体分散タイプの潜在性硬化剤であっても室温において熱硬化剤が樹脂に溶解して硬化反応が開始してしまうため保存安定性が悪くなる。

## 【0025】

ヒドラジド系硬化剤は保存安定性良好な固体分散型タイプの潜在性硬化剤であるが、潜在性が高いものは融点が高いため円滑な硬化反応を行うには160~180℃又はそれ以上の硬化温度を必要とする。

## 【0026】

硬化温度を120℃程度まで下げるには、例えば1,3-ビス(ヒドラジノカルボノエチル)-5-イソプロピルヒダントインのように融点の低いヒドラジド類を選定するか、或いは硬化促進剤を添加しなければならない。しかしながら、融点の低いヒドラジド系硬化剤を主成分として用いた光熱併用型シール剤の室温における粘度安定性は悪く、可使時間は実用上満足なものではない。また、硬化促進剤としてはイミダゾール誘導体、ホスフィン系化合物、第三級アミン等が一般的であるが、低電圧駆動性、高速応答性の液晶組成物においては、これら硬化促進剤成分が液晶中に溶出して液晶の比抵抗値を下げる為不適である。

## 【0027】

本発明の(c)多官能ヒドラジド化合物としては、分子中に2個以上のヒドラジド基を有するものを指し、その具体例としては、例えば、カルボヒドラジド、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、ピメリン酸ジヒドラジド、スベリン酸ジヒドラジド、アゼライン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカンジオジヒドラジド、ヘキサデカンジオヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、ジグリコール酸ジヒドラジド、酒石酸ジヒドラジド、リンゴ酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、2,6-ナフトエ酸ジヒドラジド、4,4-ビスベンゼンジヒドラジド、1,4-ナフトエ酸ジヒドラジド、2,6-ピリジンジヒドラジド、1,2,4-ベンゼントリヒドラジド、ピロメリット酸テトラヒドラジド、1,4,5,8-ナフトエ酸テトラヒドラジド、1,3-ビス(ヒドラジノカルボノエチル)-5-イソプロピルヒダントイン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらのうち硬化剤の主成分として用いるにはイソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、2,6-ナフトエ酸ジヒドラジド、4,4-ビスベンゼンジヒドラジド、1,4-ナフトエ酸ジヒド



ラジド、2, 6-ピリジンジヒドラジド、1, 2, 4-ベンゼントリヒドラジド、ピロメリット酸テトラヒドラジド、1, 4, 5, 8-ナフトエ酸テトラヒドラジド等の芳香族多官能ヒドラジド類が、融点が高い故に潜在性に優れ、硬化物のガラス転移点が高く、液晶に対する溶解性が少ない等の理由から好ましく、イソフタル酸ジヒドラジドが特に好ましい。保存安定性、可使時間を損なわずに硬化開始温度を下げ、硬化時間を短縮する為には、2種類以上の多官能ヒドラジド化合物を混合することが好ましい。この場合の組み合わせとしては芳香族多官能ヒドラジド化合物同士の組み合わせ、芳香族ジヒドラジド化合物と1, 3-ビス(ヒドラジノカルボノエチル)-5-イソプロピルヒダントインの組み合わせ等が特に好ましい。

#### 【0028】

本発明の(d)モノヒドラジド化合物は硬化開始温度を下げ、硬化時間を短縮する目的で配合されるものであり、具体例としては、安息香酸ヒドラジド、p-ヒドロキシ安息香酸ヒドラジド、p-メトキシ安息香酸ヒドラジド、サリチル酸ヒドラジド、1-ナフトエ酸ヒドラジド、1-ナフトエ酸ヒドラジド、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸ヒドラジド等が挙げられるが、これらのうち特にサリチル酸ヒドラジド、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸ヒドラジドが硬化促進作用に優れ、液晶に対する溶解性が少ない等の理由から好ましく用いることができる。

#### 【0029】

本発明の液晶シール剤中、成分(c)成分の配合比は、(a)成分100重量部に対して1~50重量部が好ましく、特に好ましくは5~30重量部である。(c)成分の量が1重量部より少ないと熱硬化反応が充分でなくなり、50重量部より多くなると熱硬化剤の量が多すぎて液晶に対する熱硬化剤の汚染が問題になる。(d)成分の配合量は(c)成分100重量部に対して0.5~40重量部が好ましく、更に好ましくは5~25重量部である。

#### 【0030】

本発明で使用する充填剤(e)としては、溶融シリカ、結晶シリカ、シリコンカーバイド、窒化珪素、窒化ホウ素、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、マイカ、タルク、クレー、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、珪酸リチウムアルミニウム、珪酸ジルコニウム、チタン酸バリウム、硝子繊維、炭素繊維、二硫化モリブデン、アスベスト等が挙げられ、好ましくは溶融シリカ、結晶シリカ、窒化珪素、窒化ホウ素、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、マイカ、タルク、クレー、アルミナ、水酸化アルミニウム、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウムであり、更に好ましくは溶融シリカ、結晶シリカ、タルクである。シリカ、タルクは、シランカップリング剤による表面処理性に優れており、かつ、充填剤自身が液晶に対する汚染性が低い。これら充填剤は2種以上を混合して用いても良い。

#### 【0031】

本発明で用いられる充填剤の平均粒径は、3 $\mu$ m以下のものである。平均粒径が3 $\mu$ mより大きいと、液晶セル製造時の上下ガラス基板の貼り合わせ時のギャップ形成がうまくできない。

#### 【0032】

本発明で使用する充填剤の液晶シール剤中の含有量は、通常5~40重量%、好ましくは15~25重量%である。充填剤の含有量が5重量%より低い場合、ガラス基板に対する接着強度が低下し、また耐湿信頼性も劣るために、吸湿後の接着強度の低下も大きくなる。又、充填剤の含有量が40重量%より多い場合、充填剤含有量が多すぎるため、つぶれにくく液晶セルのギャップ形成ができなくなってしまう。

#### 【0033】

本発明の充填剤は、シランカップリング剤により処理したものを使用することが好ましい。シランカップリング剤としては、例えば3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチル

10

20

30

40

50

ジメトキシシラン、2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）3-アミノプロピルメチルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、N-（2-（ビニルベンジルアミノ）エチル）3-アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤が挙げられる。これらシランカップリング剤は2種以上を混合して用いても良い。シランカップリング剤を使用する事により接着強度が向上し、耐湿信頼性が優れた液晶シール剤が得られる。

10

#### 【0034】

シランカップリング処理方法は、一般的に知られている方法が用いられる。例えば充填剤の粉末をヘンシェル、スーパーミキサー等で攪拌している中へシランカップリング剤又はシランカップリング剤のアルコール溶液又は水溶液を噴霧あるいは点滴により添加して行う方法で行われる。

#### 【0035】

耐熱性及び接着強度を上げるために多官能エポキシ樹脂を添加することも有効である。多官能エポキシ樹脂は分子内に二個以上のエポキシ基をもつ化合物であればどのようなものでもよく、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールFノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族鎖状エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ヒダントイン型エポキシ樹脂、イソシアヌレート型エポキシ樹脂、その他、二官能フェノール類のジグリシジルエーテル化物、二官能アルコール類のジグリシジルエーテル化物、およびそれらのハロゲン化物、水素添加物などがある。これらの化合物の分子量はどのようなものでもよい。これらの化合物は何種類かを併用することができる。これら多官能エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、 $\alpha$ -2，3-エポキシプロキシフェニル- $\omega$ -ヒドロポリ〔2-（2，3-エポキシプロポキシ）ベンジリデン-2，3-エポキシプロポキシフェニレン〕が特に好ましい。多官能エポキシ樹脂は

20

30

（a）成分100重量部に対して30重量部以下含有することが好ましい。

#### 【0036】

本発明による液晶シール剤には、さらに、必要に応じて、有機溶媒、有機充填剤、ならびに顔料、カップリング剤、レベリング剤、消泡剤などの添加剤を配合することができる。

#### 【0037】

本発明の液晶シール剤を得るにはまず（a）成分に（b）成分を溶解混合する。さらに必要によりこの樹脂液に多官能のエポキシ樹脂を溶解混合しても良い。次いでこの混合物に熱硬化剤として（c）成分と（d）成分並びに必要に応じ消泡剤、レベリング剤及び有機フィラー等の所定量を添加し、公知の混合装置、例えば3本ロール、サンドミル、ボールミル等により均一に混合することにより本発明の液晶シール剤を製造することができる。

40

#### 【0038】

本発明の液晶セルは、基板に所定の電極を形成した一对の基板を所定の間隔に対向配置し、周囲を本発明の液晶シール剤でシールし、その間隙に液晶が封入されたものである。封入される液晶の種類は特に限定されない。ここで、基板とはガラス、石英、プラスチック、シリコン等からなる少なくとも一方に光透過性がある組み合わせの基板から構成される。その製法としては、例えば本発明の液晶シール剤に、グラスファイバー等のスペーサー（間隙制御材）を添加後、該一对の基板の一方にディスペンサー等により該液晶シール剤を塗布した後、該液晶シール剤の内側に液晶を滴下し、真空中にてもう一方のガラス基板を重ね合わせ、ギャップ出しを行う。ギャップ形成後、紫外線照射機により液晶シール部に紫外線を照射させて光硬化させる。紫外線照射量は、好ましくは $500\text{ mJ}/\text{cm}^2 \sim$

50

6000 mJ/cm<sup>2</sup> より好ましくは1000 mJ/cm<sup>2</sup> ~ 4000 mJ/cm<sup>2</sup> の照射量が好ましい。その後、90~130℃で1~2時間硬化することにより本発明の液晶表示セルを得ることができる。このようにして得られた本発明の液晶表示セルは、液晶汚染による表示不良が無く、接着性、耐湿信頼性に優れたものである。スパーサーとしては、例えばガラスファイバー、シリカビーズ、ポリマービーズ等があげられる。その直径は、目的に応じ異なるが、通常2~8 μm、好ましくは4~7 μmである。その使用量は、本発明の液晶シール剤100重量部に対し通常0.1~4重量部、好ましくは0.5~2重量部、更に、好ましくは0.9~1.5重量部程度である。

【0039】

【実施例】

以下に実施例により本発明を更に詳しく説明する。

【0040】

実施例1

ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂（日本化薬製、RE-310P、エポキシ当量170、加水分解性塩素量120 ppm）に対して、エポキシ基の60%当量のアクリル酸を反応して得られる60%部分エステル化エポキシアクリレート樹脂95重量部、ジペンタエリスリトール・カプロラク톤のアクリル酸エステル（日本化薬製、DPCA-60）5重量部に、ラジカル発生型光重合開始剤として3,6-ビス（2-メチル-2-モルホリノプロピオニル）-9-n-オクチルカルバゾール（旭電化工業製、アデカオプトマーN-1414）1.8重量部を90℃で加熱溶解し、樹脂液を得た。更にアミノシランカップリング剤（N-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、信越シリコン製、KBM-603）1.2重量部、イソフタル酸ジヒドラジド（融点224℃、ジェットミル粉碎にて平均粒径1.7 μmに調整したもの）6.9部、1,3-ビス（ヒドラジノカルボノエチル）-5-イソプロピルヒダントイン（融点122℃、ジェットミル粉碎にて平均粒径2.3 μmに調整したもの）2.8重量部、サリチル酸ヒドラジド（融点148℃、ジェットミル粉碎にて平均粒径2 μmに調整したもの）1.0重量部、溶融破碎シリカ（龍森製、クリスタライト1FF、平均粒径1.0 μm）10重量部、球状シリカ（大阪化成製、SS-15、平均粒径0.5 μm）10重量部、タルク（巴工業製、HTP ultra 5C、平均粒径0.5 μm）10重量部を添加して3本ロールにより混練して本発明の液晶シール剤を得た。液晶シール剤の粘度（25℃）は300 Pa・sであった（R型粘度計（東機産業株式会社製））

【0041】

比較例1

ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂（日本化薬製、RE-310P、エポキシ当量170 g/eq、加水分解性塩素量130 ppm）に対して、エポキシ基の60%当量のアクリル酸を反応して得られる60%部分エステル化エポキシアクリレート樹脂95重量部、ジペンタエリスリトール・カプロラク톤のアクリル酸エステル（日本化薬製、DPCA-60）5重量部に、ラジカル発生型光重合開始剤として3,6-ビス（2-メチル-2-モルホリノプロピオニル）-9-n-オクチルカルバゾール（旭電化工業製、アデカオプトマーN-1414）1.8重量部を90℃で加熱溶解し、樹脂液を得た。更にアミノシランカップリング剤（N-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、信越シリコン製、KBM-603）1.2重量部、イソフタル酸ジヒドラジド（融点224℃、ジェットミル粉碎にて平均粒径1.7 μmに調整したもの）8.6部、溶融破碎シリカ（龍森製、クリスタライト1FF、平均粒径1.0 μm）10重量部、球状シリカ（大阪化成製、SS-15、平均粒径0.5 μm）10重量部、タルク（巴工業製、HTP ultra 5C、平均粒径0.5 μm）10重量部を添加して3本ロールにより混練して本発明の液晶シール剤を得た。液晶シール剤の粘度（25℃）は280 Pa・sであった（R型粘度計（東機産業株式会社製））

【0042】

液晶汚染性テスト

10

20

30

40

50

液晶に対する汚染性の指標である接触液晶の比抵抗の測定は、サンプル瓶に液晶シール剤を0.1g入れ、液晶（メルク製、MLC-6866-100）1mlを加えた後、UV照射機により $3000\text{ mJ/cm}^2$ の紫外線を照射した後、 $120^\circ\text{C}$ オープンに1時間投入し、その後、1時間室温にて放置する。処理が終ったサンプル瓶から液晶のみを取り出し液体電極LE21（安藤電気製）に入れて、アドバンテスト製エレクトロメーターR-8340により測定電圧10Vで4分後の液晶の比抵抗を測定して行った。その結果を表1に示した。ここで、液晶シール剤に接触させて処理した液晶の比抵抗値が、液晶シール剤を接触させないで同様に処理した液晶の比抵抗値との比較において、接触液晶の比抵抗値の桁数が2桁以上低下しないものを良好と判定した。

#### 【0043】

10

ガラス基板貼り合わせギャップ形成テスト

得られた液晶シール剤100gにスパーサーとして $5\mu\text{m}$ のガラスファイバー1gを添加して混合攪拌を行う。この液晶シール剤を $50\text{ mm}\times 50\text{ mm}$ のガラス基板上に塗布し、 $25^\circ\text{C}$ でそのガラス基板に同サイズのガラス基板を重ね合わせ、クリップによりはさみ、その後、UV照射機により $3000\text{ mJ/cm}^2$ の紫外線を照射した後、 $120^\circ\text{C}$ オープンに1時間投入して硬化させた。このガラス基板を顕微鏡にて $5\mu\text{m}$ のスパーサーの厚みまで液晶シール剤がつぶれたかどうか確認した。その結果を表1に示した。

#### 【0044】

接着強度テスト

得られた液晶シール剤100gにスパーサーとして $5\mu\text{m}$ のガラスファイバー1gを添加して混合攪拌を行う。この液晶シール剤を $50\text{ mm}\times 50\text{ mm}$ のガラス基板上に塗布し、その液晶シール剤上に $1.5\text{ mm}\times 1.5\text{ mm}$ のガラス片を貼り合わせUV照射機により $3000\text{ mJ/cm}^2$ の紫外線を照射した後、 $120^\circ\text{C}$ オープンに1時間投入して硬化させた。そのガラス片のせん断接着強度を測定した。その結果を表1に示した。

#### 【0045】

保存安定性テスト

得られた液晶シール剤を $30^\circ\text{C}$ にて放置して粘度の経時変化を測定した。粘度が2倍以上になる時間を測定した。その結果を表1に示した。

#### 【0046】

ガラス転移点

30

得られた液晶シール剤をポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムに挟み厚み $60\mu\text{m}$ の薄膜としたものにUV照射機により $3000\text{ mJ/cm}^2$ の紫外線を照射した後、 $120^\circ\text{C}$ オープンに1時間投入して硬化させ、硬化後PETフィルムを剥がしてサンプルとした。TMA試験機（真空理工株式会社製）引っ張りモードにてガラス転移点を測定した。

#### 【0047】

表1からわかるように、実施例1、比較例1とも、作業性と貼り合わせ性に優れ、保存安定性が良く、液晶汚染性が低い事がわかる。しかしながら比較例1は $120^\circ\text{C}$ における硬化速度が極めて遅い為 $120^\circ\text{C}$ 1時間では硬化不十分であり、その結果としてガラス転移点、接着強度が低くなる為実用に値しない。

40

#### 【0048】

表1

	実施例1	比較例1
粘度 (Pa・s)	300	280
基板のギャップ形成	良好	良好
液晶汚染性	良好	良好
接着強度	75MPa	65MPa
保存安定性	48時間	48時間
ガラス転移点	120℃	80℃

10

【0049】

【発明の効果】

基板への塗布作業性と貼り合わせ性に優れ、保存安定性が良く、強い接着強度、低液晶汚染性に優れた本発明の液晶シール剤を液晶滴下工法に使用することにより、歩留まり、生産性が向上した液晶表示セルの製造が可能になった。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

C 0 9 K 3/10

C 0 9 K 3/10

E

C 0 9 K 3/10

L

F ターム (参考) 4H017 AA04 AA25 AA27 AA31 AA39 AB01 AB08 AC08 AD06 AE05  
 4J002 CD011 CD041 CD051 CD101 CD131 CD201 DA018 DE078 DE098 DE148  
 DE188 DE238 DG028 DG048 DG058 DJ008 DJ018 DJ028 DJ038 DJ048  
 DJ058 DK008 DL008 EE036 EE046 EQ027 EU026 EW146 FA048 FD018  
 FD147 FD206 GJ02 GQ00  
 4J027 AE02 AE04 BA07 BA26 CA10 CA15 CA16 CA18 CA19 CA20  
 CA25 CB10 CC02 CC05 CD01  
 4J036 AB01 AB02 AB10 AC05 AD08 AG06 AH01 CA21 DC35 FA03  
 FA04 FA05 HA02 JA07

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-061925

(43)Date of publication of application : 26.02.2004

(51)Int.Cl.

G02F 1/1339  
C08F299/02  
C08G 59/50  
C08K 3/00  
C08L 63/10  
C09K 3/10

(21)Application number : 2002-221166

(71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 30.07.2002

(72)Inventor : ASANO TOYOFUMI  
SATO TOSHIYA  
OCHI NAOYUKI  
KUDO MASARU  
HIRANO MASAHIRO

(54) LIQUID CRYSTAL SEALING AGENT AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY CELL USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a liquid crystal sealing agent having extremely low contamination property for a liquid crystal, excellent laminating property and workability of coating on a substrate, a long period for use, good storage stability and high adhesion strength.

SOLUTION: The agent contains as essential components: (a) a partially esterified epoxyacrylate resin or a partially esterified epoxymethacrylate resin obtained by esterification of an epoxy resin having at least two or more epoxy groups in one molecule with an acrylic acid or a methacrylic acid by 30 to 80% equivalent with respect to the epoxy groups in the epoxy resin; (b) a radical producing photopolymerization initiator; (c) a polyfunctional hydrazide compound; (d) a monohydrazide compound; and (e) a filler having  $\leq 3 \mu\text{m}$  average particle size.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]

(a) The partial esterification epoxy acrylate resin which is made to carry out the esterification reaction of the acrylic acid or methacrylic acid of the equivalent 30 to 80% to the epoxy group of the epoxy resin, and is obtained to the epoxy resin which has at least two or more epoxy groups in 1 molecule or partial esterification epoxy methacrylate resin, (b) radical type-of-seasonal-prevalence photopolymerization initiator, (c) polyfunctional hydrazide compound, (d) mono-hydrazide compound, the liquid crystal sealing compound in which (e) mean particle diameter contains a bulking agent 3 micrometers or less as an indispensable component.

[Claim 2]

Furthermore, the liquid crystal sealing compound containing the monomer and/or oligomer of (f) (meta) acrylic ester according to claim 1.

[Claim 3]

(a) The liquid crystal sealing compound according to claim 1 or 2 whose epoxy resins used for a component are the bisphenol A mold liquefied epoxy resin and/or a bisphenol female mold liquefied epoxy resin.

[Claim 4]

(a) A liquid crystal sealing compound given in claim 1 whose hydrolysis nature chlorinity in the epoxy resin used for a component is 600 ppm or less thru/or any 1 term of 3.

[Claim 5]

(b) A liquid crystal sealing compound given in claim 1 whose radical mold photopolymerization initiator is a carbazole system initiator thru/or any 1 term of 4.

[Claim 6]

(c) A liquid crystal sealing compound given in claim 1 whose polyfunctional hydrazide compound is an aromatic series polyfunctional hydrazide compound thru/or any 1 term of 5.

[Claim 7]

(c) A liquid crystal sealing compound given in claim 1 whose polyfunctional hydrazide compound is the mixture of two or more kinds of polyfunctional hydrazide compounds thru/or any 1 term of 6.

[Claim 8]

(c) A liquid crystal sealing compound given in claim 1 whose polyfunctional hydrazide compounds are an aromatic series dihydrazide compound and the mixture of 1 and 3-screw (hydrazino KARUBONO ethyl)-5-isopropyl hydantoin thru/or any 1 term of 7.

[Claim 9]

A liquid crystal sealing compound given in claim 1 whose aromatic series dihydrazide compound is isophthalic acid dihydrazide thru/or any 1 term of 8.

[Claim 10]

(d) A liquid crystal sealing compound given in claim 1 whose mono-hydrazide compound is aromatic series carvone acid hydrazide thru/or any 1 term of 9.

[Claim 11]

The liquid crystal sealing compound according to claim 10 whose aromatic series carvone acid

hydrazide compound is salicylic-acid hydrazide.

[Claim 12]

The liquid crystal display cel by which the seal was carried out with the hardened material of claim 1 thru/or the liquid crystal sealing compound of 11 given in any 1 term.

[Claim 13]

The manufacture approach of the liquid crystal display cel characterized by sticking another substrate after liquid crystal is dropped inside a liquid crystal sealing compound given in claim 1 formed in one substrate thru/or any 1 term of 11.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

## [Field of the Invention]

This invention relates to the liquid crystal display cell which used a liquid crystal sealing compound and it. After liquid crystal is dropped in more detail inside the liquid crystal sealing compound of the light-and-heat hardening concomitant use mold formed in one substrate, it is related with the liquid crystal display cell manufactured using the liquid crystal sealing compound and it which use another substrate for manufacture of the liquid crystal display cell to which the closure of the liquid crystal is carried out by stiffening lamination and this liquid crystal sealing compound.

[0002]

## [Description of the Prior Art]

The so-called liquid crystal dropping method of construction with more high mass-production nature was proposed as a manufacturing method of a liquid crystal display cell with enlargement of a liquid crystal display cell in recent years (JP.83-179323.A, JP.10-239694.A). After liquid crystal is specifically dropped inside the liquid crystal sealing compound formed in one substrate, liquid crystal is the manufacture approach of the liquid crystal display cell by which the closure is carried out by sticking another substrate.

[0003]

However, in order that a liquid crystal sealing compound may contact liquid crystal in the state of un-hardening first, a liquid crystal dropping method of construction has the trouble which the defect who the component of a liquid crystal sealing compound dissolves [ defect ] in liquid crystal, and reduces the specific resistance of liquid crystal in that case generates, and has not spread completely as the mass-production approach of a liquid crystal display cell.

[0004]

As the hardening approach of the lamination of the liquid crystal sealing compound in a liquid crystal dropping method of construction, the heat-curing method, the photo-curing method, and the light-and-heat hardening using [ together ] method are considered.

[0005]

By the heat-curing method, the problem to which liquid crystal leaks from the liquid crystal sealing compound hypoviscosity-ized in the middle of hardening by expansion of the liquid crystal by heating, and the problem which the hypoviscosity-ized component of a liquid crystal sealing compound dissolves in liquid crystal are difficult to solve, and is not yet put in practical use. Moreover, although the heat hardening mold liquid crystal sealing compound is raised with the liquid crystal sealing compound which consists of partial acrylic-ized epoxy acrylate, organic peroxide which a radical generates with heating, and a heat-curing agent to JP.9-194567.A and JP.10-3084.A, when this liquid crystal sealing compound is used for a liquid crystal dropping method of construction, organic peroxide will be eluted in the liquid crystal which touches at the time of heating, and a defect will occur.

[0006]

As a liquid crystal sealing compound used for a photo-curing method, two kinds, a cationic

[http://www4.ipdl.ncipj.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi\\_ejje](http://www4.ipdl.ncipj.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje)

2006/02/02

polymerization mold and a radical polymerization mold, are raised by the photopolymerization initiator. Although JP.05-156230.A is raised as a liquid crystal sealing compound of a cationic polymerization mold, since ion is generated in the case of photo-curing, an ion component is eluted in the liquid crystal of a contact condition, and this liquid crystal sealing compound has the problem on which the specific resistance of liquid crystal is reduced, when it is used for a liquid crystal dropping method of construction. Although JP.01-243029.A is raised as a liquid crystal sealing compound of a radical polymerization mold, since the hardening contraction at the time of photo-curing is large, there is a trouble that bond strength is weak. Moreover, since there is a protection-from-light part to which light hits a liquid crystal sealing compound neither by the metal wiring part of the array substrate of a liquid crystal display cell nor the black matrix part of a color filter substrate as a problem in connection with the photo-curing method of both a cationic polymerization mold and a radical polymerization mold, in hardening of the liquid crystal sealing compound by the photo-curing in a liquid crystal dropping method of construction, the problem from which a protection-from-light part is un-hardening arises.

[0007]

As mentioned above, as stated, as the hardening approach of the lamination of the liquid crystal sealing compound in a liquid crystal dropping method of construction, the heat-curing method and the photo-curing method are holding various troubles, and are actually considered to be a method of construction with the most practical light-and-heat hardening using [ together ] method. After the light-and-heat hardening using [ together ] method irradiates the liquid crystal sealing compound inserted into the substrate and makes it harden light primarily, it is characterized by heating and carrying out secondary hardening. In the liquid crystal sealing compound of the light-and-heat using [ together ] method, before and after an optical exposure, even if a part with inadequate photo-curing occurs in that a liquid crystal sealing compound does not pollute liquid crystal in each process of heat hardening, and a protection-from-light part, it is important that there is no contamination from the part in a subsequent heating process. Moreover, from a viewpoint of workability, while it is desired for there to be little viscosity change at the time of the use under a room temperature, and for working life to be good, in order to make the curvature of a large-sized glass substrate into the minimum, generally 120 degrees C of cure of about 1 hour are searched for.

[0008]

As a light-and-heat hardening concomitant use mold liquid crystal sealing compound, although JP.58-105124.A and JP.01-266510.A are proposed, since hardening of the contact problem to the liquid crystal of the liquid crystal sealing compound in the condition of not hardening, or a protection-from-light part is not assumed, it is inadequate. In the liquid crystal sealing compound of the light-and-heat hardening concomitant use mold which blended the heat-curing component currently raised to JP.07-13175.A and JP.08-328026.A, and the photo-curing component, when this liquid crystal sealing compound is used for a liquid crystal dropping method of construction, the defect to whom the monomer contained in the liquid crystal sealing compound is eluted in liquid crystal occurs. Although proposed to the LCD manufacture by the conventional method which opens a liquid crystal inlet in JP.06-160872.A for the liquid crystal sealing compound containing partial esterification bisphenol A mold epoxy acrylate resin, a photoinitiator, and a heat-curing agent, and sticks two substrates by the liquid crystal sealing compound, since this liquid crystal sealing compound does not assume making it harden contacting selection of a photoinitiator and a heat-curing agent in the state of un-hardening at liquid crystal, it cannot be used for a liquid crystal dropping method of construction.

[0009]

Although the liquid crystal sealing compound which carries out a polymerization by the radical polymerization device is proposed by JP.9-5759.A as a liquid crystal sealing compound of the light-and-heat using [ together ] method, it is thought inadequate for practical use that the bond strength to glass is inferior as compared with a heat-curing type for the liquid crystal sealing compound of the radical polymerization subject from whom the protection-from-light part to which an unreacted heat-curing agent component is eluted in liquid crystal is un-hardening at the time of heating, to require the very long setting time, etc.

[http://www4.ipdl.ncipj.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi\\_ejje](http://www4.ipdl.ncipj.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje)

2006/02/02

[0010] In patent No. 3162179, the partial acrylic-ized epoxy resin, the photopolymerization initiator, and the light-and-heat hardening concomitant use mold liquid crystal sealing compound that contains an epoxy resin and a latency heat-curing agent as a heat-curing component are mentioned. Moreover, it is proposed by JP.2001-133794.A that the liquid crystal sealing compound used for a liquid crystal dropping method of construction is a liquid crystal sealing compound containing the photo-curing component with few falls, heat-curing component, and photo-curing agent of the resistivity to the liquid crystal which contacted in the state of un-hardening. In these examples, 1 and 3-screw hydrazino KARUBONO ethyl)-5-isopropyl hydantoin is used as a latency heat-curing agent. In the case of such a solid-state distribution type latency heat-curing agent, the latency has a large place depending on particle size and the melting point. When there is a thing of an uneven and big particle size about particle size, since hardening is not carried out to homogeneity, but a non-hardened component is eluted in liquid crystal and the poor display of liquid crystal occurs, a thing small to some extent is required, and it is desirable that it is specifically mean-particle-diameter extent of 3 micrometers or less. 1 and 3-screw (hydrazino KARUBONO ethyl)-5-isopropyl hydantoin is a low-melt point point (about 120 degrees C) comparatively as a latency curing agent, since the latency in the grain size described previously is by no means good, the viscosity stability in the room temperature of the light-and-heat concomitant use mold sealing compound using 1 and 3-screw (hydrazino KARUBONO ethyl)-5-isopropyl hydantoin is bad, and working life is considered to be short.

[0011]

In an epoxy resin hardening system, the approach of using together a latency curing agent and a latency hardening accelerator is common as an approach of being compatible in longer working life and low-temperature short-time hardening. It is supposed that an imidazole derivative is suitable as a curing agent and a hardening accelerator also in the example quoted previously. However, in the liquid crystal constituent of low-battery drive nature and high-speed responsibility, it is very sensitive to contamination of the imidazole derivative used as a hardening accelerator, a phosphine system compound, and a tertiary amine, and unsuitable as a hardening promotion component.

[0012]

As stated above, as for the light-and-heat hardening concomitant use mold liquid crystal sealing compound for liquid crystal dropping methods of construction by which the conventional proposal has been made, satisfaction to coincidence is not obtained about the working life in liquid crystal stain resistance, bond strength, and a room temperature, and cold cure nature.

[0013]

## [Problem(s) to be Solved by the Invention]

After this invention trickles liquid crystal inside the liquid crystal sealing compound formed in one substrate, it is a thing about the liquid crystal sealing compound used for the liquid crystal dropping method of construction with which another substrate is stuck and a liquid crystal display cell is manufactured by the liquid crystal stain resistance is very low and the liquid crystal exposure. Through a process, to liquid crystal, stain resistance in the spreading workability to a substrate, lamination nature, bond strength, and a room temperature and cold cure nature is proposed.

[0014]

## [Means for Solving the Problem]

this invention persons complete this invention, as a result of repeating research wholeheartedly that the above mentioned technical problem should be solved. Namely, this invention, (1) As opposed to the epoxy resin which has at least two or more epoxy groups in (a) molecule. Partial esterification epoxy acrylate resin or partial esterification epoxy methacrylate resin which is made to carry out the esterification reaction of the acrylic acid or methacrylic acid of the equivalent 30 to 80% to the epoxy group of the epoxy resin, and is obtained, (b) A radical type-of-seasonal-prevalence photopolymerization initiator, (c) polyfunctional hydrazide compound, (d) mono-hydrazide compound, liquid crystal sealing compound in which (e) mean particle diameter contains a bulking agent 3 micrometers or less as an indispensable component.

- (2) A liquid crystal sealing compound given in (1) which furthermore contains the monomer and/or oligomer of (f) (meta) acrylic ester,
- (3) (1) whose epoxy resins used for the (a) component are the bisphenol A mold liquefied epoxy resin and/or a bisphenol female mold liquefied epoxy resin, or liquid crystal sealing compound given in (2),
- (4) (1) whose hydrolysis nature chlorinity in the epoxy resin used for the (a) component is 600 ppm or less thru/or liquid crystal sealing compound given in any 1 term of (3),
- (5) (1) whose (b) radical mold photopolymerization initiator is a carbazole system initiator thru/or liquid crystal sealing compound given in any 1 term of (4),
- (6) (1) whose (c) polyfunctional hydrazide compound is an aromatic series polyfunctional hydrazide compound thru/or liquid crystal sealing compound given in any 1 term of (5),
- (7) (1) whose (c) polyfunctional hydrazide compound is the mixture of two or more kinds of polyfunctional hydrazide compounds thru/or liquid crystal sealing compound given in any 1 term of (6),
- (8) (1) whose (c) polyfunctional hydrazide compounds are an aromatic series dihydrazide compound and the mixture of 1 and 3-screw (hydrazino KARUBONO ethyl)-5-isopropyl hydantoin thru/or liquid crystal sealing compound given in any 1 term of (7),
- (9) (1) whose an aromatic series dihydrazide compound is isophthalic acid dihydrazide thru/or a liquid crystal sealing compound given in any 1 term of (8),
- (10) (1) whose (d) mono-hydrazide compound is aromatic series carvone acid hydrazide thru/or liquid crystal sealing compound given in any 1 term of (9),
- (11) A liquid crystal sealing compound given in (10) whose an aromatic series carvone acid hydrazide compound is salicylic-acid-hydrazide,
- The liquid crystal display cell by which the seal was carried out with the hardened material of the liquid crystal sealing compound of (12), (1), or (11) given in any 1 term,
- (13) The manufacture approach of the liquid crystal display cell characterized by sticking another substrate after liquid crystal is dropped inside a liquid crystal sealing compound given in any 1 term of (1) thru/or (11) formed in one substrate,
- It is alike and is related.

[0015]

## [Embodiment of the Invention]

Hereafter, this invention is explained to a detail.

As the partial esterification epoxy acrylate resin used by this invention, or an epoxy resin of the synthetic powder of a partial esterification epoxy methacrylate resin (a) component if it has at least two or more epoxy groups in 1 molecule, it is not what is limited especially. For example, the bisphenol A mold epoxy resin, a bisphenol female mold epoxy resin, N and N'-diglycidyl-ortho toluidine, N, N'-diglycidyl aniline, Resorcinol diglycidyl ether, 1, 6-hexanediol diglycidyl ether, The epoxy resin currently generally [ trimethylolpropane triglycidyl ether, polypropylene glycol diglycidyl ether, hexahydro phthalic anhydride diglycidyl ester, etc. ] manufactured and sold is mentioned. These epoxy resins may mix and use two or more sorts of epoxy resins.

[0016]

Especially as the partial esterification epoxy acrylate resin used by this invention, or an epoxy resin of the synthetic powder of a partial esterification epoxy methacrylate resin (a) component, although not limited as mentioned above, the bisphenol A mold liquefied epoxy resin and a bisphenol female mold liquefied epoxy resin are preferably desirable from the lowness of own liquid crystal stain resistance of resin, and the lowness of viscosity. Since these liquefied epoxy resins are hypoviscosity, the liquid crystal sealing compound which used this thing as the raw material turns into a liquid crystal sealing compound which was excellent in workability with hypoviscosity.

[0017]

Moreover, 600 ppm or less of hydrolysis nature chlorinity of the epoxy resin used for this invention are 300 ppm or less preferably. If hydrolysis nature chlorinity increases more than 600 ppm, the stain resistance of the liquid crystal sealing compound to liquid crystal will become a problem. After dissolving about 0.5g epoxy resin in 20ml dioxane and flowing back by KOH / 5ml

of 1-N ethanol solutions for 30 minutes, the quantum of the hydrolysis nature chlorinity can be carried out by titrating with 0.01-N silver nitrate solution.

[0018]

the epoxy resin which has at least two or more epoxy groups in the molecule which mentioned above partial esterification epoxy acrylate resin or a partial esterification epoxy methacrylate resin (a) component — the epoxy group of the epoxy resin — receiving — 30 — 80% equivalent — the esterification reaction of the acrylic acid or methacrylic acid of the equivalent can be carried out 40 — 70% preferably, and it can obtain. This synthetic reaction can be performed by the approach generally learned. For example, catalysts (for example, benzyl dimethylamine, triethylamine, benzyl trimethylammonium chloride, triphenyl phosphine, a triphenyl stibine, etc.) and polymerization inhibitors (for example, METOKINON, hydroquinone, methyl hydroquinone, phenothiazin, dibutylhydroxytoluene, etc.) are added for the predetermined acrylic acid or predetermined methacrylic acid of equivalent ratio to an epoxy resin, for example, an esterification reaction is performed at 80–110 degrees C. In this way, the obtained (a) component is partial esterification epoxy (meta) acrylate resin it has resin, and the acryloyl (meta) radical and epoxy group of radical polymerization nature in 1 molecule. Therefore, since the liquid crystal sealing compound containing this is incorporated by the structure of cross linkage at the time of the resin which is not hardened at the time of subsequent heating being photo-curing in order that the acryloyl (meta) radical in a molecule may carry out crosslinking reaction at the time of an optical exposure, it can prevent hypoviscosity-izing at the time of heating and being eluted in liquid crystal. Moreover, although the acryloyl (meta) radical in a molecule does not carry out crosslinking reaction about the liquid crystal sealing compound of a protection-from-light part, when the epoxy group in a molecule carries out crosslinking reaction with subsequent heating, the liquid crystal sealing compound which resin is incorporated by the structure of cross linkage also about a protection-from-light part, and is not eluted in liquid crystal can be obtained. (a) As an epoxy resin used for composition of a component, since the partial esterification epoxy (meta) acrylate resin it has both resin and the acryloyl (meta) radical of radical polymerization nature and an epoxy group in 1 molecule is uncomparable, the epoxy resin which contains only one epoxy group in 1 molecule is not used. Moreover, the ratio of the equivalent of the acryloyl (meta) radical of the obtained partial esterification epoxy (meta) acrylate resin becomes inadequate [ a photoresist ] at the time of less than 30% of the total equivalent, and the antifouling property over liquid crystal worsens. Moreover, when the ratio of the equivalent of an acryloyl (meta) radical exceeds 80% of the total equivalent, the bond strength to the glass substrate after hardening will fall. In addition, weight per epoxy equivalent is measured by JIS K7238.

[0019]

The liquid crystal sealing compound of this invention may be made to contain the monomer and/or oligomer of (f) (meta) acrylic ester which are a photo-curing resinous principle for the purpose of adjustment of a cure rate and viscosity. For example, although dipentaerythritol, the reactant of an acrylic acid (meta), a dipentaerythritol caprolactone, the reactant of an acrylic acid (meta), etc. are mentioned, it will not be restricted especially if the stain resistance to liquid crystal is low.

[0020]

As a radical type-of-seasonal-prevalence photopolymerization initiator (b) used for this invention, for example, benzyl dimethyl ketal, 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone, a diethyl thioxan ton, a benzophenone, 2-ethylanthraquinone, 2-hydroxy-2-methylpropiophenone, a 2-methyl-4-(methylthio) phenyl-2-morpholino-1-propane, 2, 4, and 6-trimethyl benzoyl diphenylphosphine oxide etc. can be mentioned. It is desirable for a carbazole system initiator to be raised preferably and to use a still more desirable 3 with low liquid crystal stain resistance and 6-screw (2-methyl-2-morpholino propionyl)-9-n-octyl carbazole.

[0021]

Among the liquid crystal sealing compound of this invention, to the (a) component 100 weight section, 0.1 — 10 weight section is desirable especially desirable, and the compounding ratio of (Component b) radical type-of-seasonal-prevalence photopolymerization initiator to the (a)

<http://www4.ipd.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran/web.cgi.eje>

2006/02/02

dihydrazide, 2, 8-naphthoic-acid dihydrazide, 4, and 4-bis-benzene dihydrazide, 1, 4-naphthoic-acid dihydrazide, 2, 6-pyridine dihydrazide, 1, 2, 4-benzene TORHIDORAJIDO, pyromellitic acid tetra-hydrazide, Aromatic series polyfunctional hydrazides, such as 1, 4, 5, and 8-naphthoic-acid tetra-hydrazide, are excellent in latency, because the melting point is high, the glass transition point of a hardened material is high, it is desirable from the reasons of there being little solubility over liquid crystal, and especially isophthalic acid dihydrazide is desirable. In order to lower hardening initiation temperature, without spoiling preservation stability and working life and to shorten the setting time, it is desirable to mix two or more kinds of polyfunctional hydrazide compounds. Especially as a combination in this case, the combination of the combination of aromatic series polyfunctional hydrazide compounds, an aromatic series dihydrazide compound, and 1 and 3-screw (hydrazino KARUBONO ethyl)-5-isopropyl hydantoin etc. is desirable.

[0028]

It is what is blended in order for (d) mono-hydrazide compound of this invention to lower hardening initiation temperature and to shorten the setting time. As an example Although benzoic-acid hydrazide, para-hydroxybenzoic-acid hydrazide, para-methoxy-benzoic-acid hydrazide, salicylic-acid hydrazide, 1-naphthoic-acid hydrazide, 1-naphthoic-acid dihydrazide, 3-hydroxy-2-naphthoic-acid hydrazide, etc. are mentioned Salicylic-acid hydrazide and 3-hydroxy-2-naphthoic-acid hydrazide are [ especially among these ] excellent in a hardening promotion operation, and it can use preferably from the reasons of there being little solubility over liquid crystal.

[0029]

Among the liquid crystal sealing compound of this invention, to the (a) component 100 weight section, 1 — 50 weight section is desirable especially desirable, and the compounding ratio of a component (c) component is 5 — 30 weight section. (c) If a heat-curing reaction becomes less enough when there are few amounts of a component than 1 weight section, and it increases more than 50 weight sections, there will be too many amounts of a heat-curing agent, and contamination of the heat-curing agent to liquid crystal will become a problem. (d) To the (c) component 100 weight section, 0.5 — 40 weight section is desirable still more desirable, and the loadings of a component are 5 — 25 weight section.

[0030]

As a bulking agent (e) used by this invention, fused silica, a crystal silica, Silicon carbide, silicon nitride, boron nitride, a calcium carbonate, a magnesium carbonate, a barium sulfate, a calcium sulfate, a mica, talc, clay, an alumina, Magnesium oxide, a zirconium dioxide, an aluminum hydroxide, a magnesium hydroxide, a calcium silicate, aluminum silicate, silicic acid lithium aluminum, a silicic acid zirconium, Barium titanate, glass fiber, a carbon fiber, molybdenum disulfide, asbestos, etc. are mentioned. Preferably Fused silica, a crystal silica, silicon nitride, boron nitride, a calcium carbonate, It is a barium sulfate, a calcium sulfate, a mica, talc, clay, an alumina, an aluminum hydroxide, a calcium silicate, and aluminum silicate, and they are fused silica, a crystal silica, and talc still more preferably. A silica and talc are excellent in the surface treatment nature by the silane coupling agent, and its stain resistance [ as opposed to liquid crystal in the bulking agent itself ] is low. These bulking agents may mix and use two or more sorts.

[0031]

The mean particle diameter of the bulking agent used by this invention is a thing 3 micrometers or less. If mean particle diameter is larger than 3 micrometers, gap formation at the time of the lamination of the vertical glass substrate at the time of liquid crystal cell manufacture cannot be performed well.

[0032]

The content in the liquid crystal sealing compound of the bulking agent used by this invention is usually 15 — 25 % of the weight preferably five to 40% of the weight. Since the bond strength to a glass substrate falls and humidity-tolerant reliability is also inferior when the content of a bulking agent is lower than 5 % of the weight, the fall of the bond strength after moisture absorption also becomes large. Moreover, since there are too many bulking agent contents when there are more contents of a bulking agent than 40 % of the weight, gap formation of a liquid crystal cell will

<http://www4.ipd.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran/web.cgi.eje>

2006/02/02

component is 0.5 — 3 weight section. If a photo-curing reaction becomes less enough when there are few amounts of a radical type-of-seasonal-prevalence photopolymerization initiator than the 0.1 weight section, and it increases more than 10 weight sections, there will be too many amounts of an initiator and contamination of the initiator to liquid crystal will become a problem.

[0022]

The liquid crystal sealing compound of this invention contains (c) polyfunctional hydrazide compound and (d) mono-hydrazide compound as a heat-curing component.

[0023]

At the time of starting a reaction promptly to homogeneity, and use, it is important for the heat-curing component of the liquid crystal sealing compound of a liquid crystal dropping method that there is little viscosity change under a room temperature, and working life is good, without a liquid crystal sealing compound polluting liquid crystal after an optical exposure, when it heats. In order to make the curvature of a large-sized glass substrate into the minimum as heat-curing conditions, generally 120 degrees C of cold cure of about 1 hour are searched for.

[0024]

In order to fulfill these demand characteristics to coincidence, it is good to use a solid-state distribution type latency curing agent, but if in the case of the solid-state distribution type latency heat-curing agent there is a thing of particle size with an uneven and big particle size, or distribution is inadequate and the bias has arisen, hardening will not be carried out to homogeneity, but a non-hardened component will be eluted in liquid crystal, and the poor display of liquid crystal will occur. Therefore, although it is necessary to fully perform distribution of a heat-curing agent, when particle size of a heat-curing agent is made fine and it distributes to homogeneity, even if it is a solid-state distribution type latency curing agent, in order that a heat-curing agent may dissolve in resin in a room temperature and a hardening reaction may begin, preservation stability worsens.

[0025]

Although a hydrazide system curing agent is a solid-state distributed type latency curing agent with good preservation stability, since what has high latency has the high melting point, it needs 160–180 degrees C or the curing temperature beyond it for performing a smooth hardening reaction.

[0026]

In order to lower curing temperature to about 120 degrees C, hydrazides with the low melting point must be selected like 1 and 3-screw (hydrazino KARUBONO ethyl)-5-isopropyl hydantoin, or a hardening accelerator must be added. However, the viscosity stability in the room temperature of the light-and-heat concomitant use mold sealing compound using the hydrazide system curing agent with the low melting point as a principal component is bad, and working life is not satisfactory practically. Moreover, in the liquid crystal constituent of low-battery drive nature and high-speed responsibility, although an imidazole derivative, a phosphine system compound, a tertiary amine, etc. are common as a hardening accelerator, in order that these hardening-accelerators component may be eluted in liquid crystal and may lower the resistivity of liquid crystal, it is unsuitable.

[0027]

As a (c) polyfunctional hydrazide compound of this invention What has two or more hydrazide radicals is pointed out into a molecule. As the example For example, KARUBO hydrazide, oxalic acid dihydrazide, malonic-acid dihydrazide, Succinic-acid dihydrazide, adipic-acid dihydrazide, adipic-acid dihydrazide, Pimelic-acid dihydrazide, sebacic-acid dihydrazide, azelaic-acid dihydrazide, Sebacic-acid dihydrazide, dodecane JIOJHIDORAJIDO, hexa DEKANJIO hydrazide, Maleic-acid dihydrazide, fumaric-acid dihydrazide, diglycolic acid dihydrazide, Tartaric-acid dihydrazide, malic-acid dihydrazide, isophthalic acid dihydrazide, Terephthalic-acid dihydrazide, 2, 6-naphthoic-acid dihydrazide, 4, and 4-bis-benzene dihydrazide, 1, 4-naphthoic-acid dihydrazide, 2, 6-pyridine dihydrazide, Although 1, 2, 4-benzene TORHIDORAJIDO, pyromellitic acid tetra-hydrazide, 1, 4 and 5, 8-naphthoic-acid tetra-hydrazide, 1, and 3-screw (hydrazino KARUBONO ethyl)-5-isopropyl hydantoin etc. is mentioned, it is not limited to these. To use as a principal component of a curing agent among these isophthalic acid dihydrazide, Terephthalic-acid

<http://www4.ipd.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran/web.cgi.eje>

2006/02/02

become impossible that it is hard to be crushed.

[0033]

As for the bulking agent of this invention, it is desirable to use what was processed by the silane coupling agent. As a silane coupling agent, for example 3-glycidioxypropyltrimethoxysilane, 3-glycidioxypropylmethyldimethoxysilane, 3-glycidioxypropylmethyldimethoxysilane, 2 — (3, 4-epoxycyclohexyl) Ethyltrimethoxysilane, N-phenyl-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, N-(2-aminoethyl)3-aminopropyl methyl dimethoxysilane, N-(2-aminoethyl)3-aminopropyl methyl trimethoxysilane, 3-aminopropyl triethoxysilane, 3-mercaptopropyltrimethoxysilane, Vinyltrimethoxysilane, an N-(2-(vinylbenzylamino)ethyl)3-aminopropyl trimethoxysilane hydrochloride, Silane coupling agents, such as 3-methacryloxy propyl trimethoxysilane, 3-chloropropylmethyldimethoxysilane, and 3-chloropropyltrimethoxysilane, are mentioned. These silane coupling agents may mix and use two or more sorts. By using a silane coupling agent, bond strength improves and the liquid crystal sealing compound excellent in humidity-tolerant reliability is obtained.

[0034]

The approach by which the silane coupling art is generally known is used. For example, it is carried out by the approach of adding by spraying or intravenous drip to the inside which has stirred the powder of a bulking agent by Henschel, a super mixer, etc., and performing the alcoholic solution or water solution of a silane coupling agent or a silane coupling agent to it.

[0035]

In order to raise thermal resistance and bond strength, it is also effective to add a polyfunctional epoxy resin. As long as a polyfunctional epoxy resin is a compound which has two or more epoxy groups in intramolecular, what kind of thing is sufficient as it. For example, the bisphenol A mold epoxy resin, a bisphenol female mold epoxy resin, A bisphenol smooth S form epoxy resin, a phenol novolak mold epoxy resin, A cresol novolak mold epoxy resin, the bisphenol A novolak mold epoxy resin, A bisphenol F novolak mold epoxy resin, cycloaliphatic epoxy resin, An aliphatic series chain-like epoxy resin, a glycidyl ester mold epoxy resin, a glycidyl amine mold epoxy resin, There are a hydantoin mold epoxy resin, an isocyanurate mold epoxy resin, other diglycidyl ether ghosts of 2 organic-functions phenols, diglycidyl ether ghosts of 2 organic-functions alcohols and those halogenides, a hydrogenation object, etc. What kind of thing is sufficient as the molecular weight of these compounds. These compounds can use several kinds together. Especially as these polyfunctional epoxy resin, the bisphenol A mold epoxy resin, a bisphenol female mold epoxy resin, alpha-2, the 3-epoxy propoxy phenyl-omega-hydroxylaluminum poly (2-12, 3-epoxy propoxy) benzylidene -2, and 3-epoxy propoxy phenylene are desirable. As for a polyfunctional epoxy resin, it is desirable to contain below 30 weight sections to the (a) component 100 weight section.

[0036]

Additives, such as an organic solvent, an organic bulking agent and a pigment, a coupling agent, a leveling agent, and a defoaming agent, can be further blended with the liquid crystal sealing compound by this invention if needed.

[0037]

In obtaining the liquid crystal sealing compound of this invention, dissolution mixing of the (b) component is carried out first at the (a) component. Furthermore, dissolution mixing of the epoxy resin of many organic functions may be carried out as occasion demands at this resin liquid. Subsequently, the specified quantity, such as a defoaming agent, a leveling agent, and an organic filler, can be added at the (c) component and (d) component list if needed as a heat-curing agent into this mixture, and the liquid crystal sealing compound of this invention can be manufactured by mixing to homogeneity with well-known mixed equipment, for example, 3 rolls, a sand mill, a ball mill, etc.

[0038]

The liquid crystal cell of this invention carries out opposite arrangement of the substrate of the pair which formed the predetermined electrode in the substrate at predetermined interval, and carries out the seal of the perimeter by the liquid crystal sealing compound of this invention, and liquid crystal is enclosed with the gap. Especially the class of liquid crystal enclosed is not

<http://www4.ipd.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran/web.cgi.eje>

2006/02/02

limited. Here, it consists of substrates of the combination which has light transmission nature at least in one side which serves as a substrate from glass, a quartz, plastics, silicon, etc. As the process, after adding spacers (gap control material), such as glass fiber, after applying this liquid crystal sealing compound to one side of the substrate of this pair with a dispenser etc., liquid crystal is dropped inside this liquid crystal sealing compound, and superposition and gap were performed for another glass substrate to the liquid crystal sealing compound of this invention in a vacuum, for example. After gap formation, ultraviolet rays are made to irradiate the liquid crystal seal section with a UV irradiation machine, and photo-curing is carried out. The amount of UV irradiation has the more preferably [it is desirable and / than 500 mJ/cm<sup>2</sup> - 6000 mJ/cm<sup>2</sup>] desirable exposure of 1000 mJ/cm<sup>2</sup> - 4000 mJ/cm<sup>2</sup>. Then, the liquid crystal display cell of this invention can be obtained by hardening at 90-130 degrees C for 1 to 2 hours. Thus, the liquid crystal display cell of obtained this invention does not have the poor display by liquid crystal contamination, and is excellent in an adhesive property and humidity-tolerant reliability. As a spacer, glass fiber, a silica bead, a polymer bead, etc. are raised, for example. Although the diameters differ according to the purpose, they are usually 4-7 micrometers preferably 2-8 micrometers, the amount used - the liquid crystal sealing compound 100 weight section of this invention - receiving - usually - 0.1 - 4 weight section - desirable - 0.5 - 2 weight section - it is 0.9 - 1.5 weight section extent still more preferably.

[0043]

[Example]

An example explains this invention in more detail below.

[0044]

Example 1

As opposed to the bisphenol A mold liquefied epoxy resin (the Nippon Kayaku make, RE-310P, weight per epoxy equivalent 170, 120 ppm of hydrolysis nature chlorinity) The 60% partial esterification epoxy acrylate resin 95 weight section which reacts the acrylic acid of 60% equivalent of an epoxy group, and is obtained, the acrylic ester (the Nippon Kayaku make -) of a dipentaerythritol caprolactone In the DPCA-605 weight section, the heating dissolution of 3 and the 6-screw (2-methyl-2-morpholino propionyl)-9-m-octyl carbazole (Asahi Denka Kogyo make, ADEKAOPUTOMA N-1414) 1.8 weight section was carried out at 90 degrees C as a radical type-of-seasonal-prevalence photopolymerization initiator, and resin liquid was obtained. Furthermore, an amino silane coupling agent (N-beta (aminoethyl) gamma-aminopropyl trimethoxysilane -) The product made from Shim-etsu silicone, the KBM-603 1.2 weight section, isophthalic acid dihydrazide (the melting point of 224 degrees C) The thing 6.9 section adjusted to the mean particle diameter of 1.7 micrometers by jet mill grinding, 1, 3-screw (hydrazino KARUBONO ethyl)-5-isopropyl hydantoin (the melting point of 122 degrees C) The thing 2.8 weight section adjusted to the mean particle diameter of 2.3 micrometers by jet mill grinding. The salicylic-acid hydrazide (melting point [ of 148 degrees C ], thing adjusted to mean particle diameter of 2 micrometers by jet mill grinding) 1.0 weight section, The melting crushing silica (made in [ Tatsumori ], crystallite 1FF, mean particle diameter of 1.0 micrometers) 10 weight section, the spherical silica (15 Osaka formation make, SS- mean particle diameter of 0.5 micrometers) 10 weight section, the talc (Tomoe Engineering make, HTPultra5C, mean particle diameter of 0.5 micrometers) 10 weight section. It added, kneaded with 3 rolls and the liquid crystal sealing compound of this invention was obtained. The viscosity (25 degrees C) of a liquid crystal sealing compound was 300 Pa-s (R form viscometer (east machine industrial incorporated company make)).

[0041]

The example 1 of a comparison

As opposed to the bisphenol A mold liquefied epoxy resin (the Nippon Kayaku make, RE-310P, weight-per-epoxy-equivalent 170 g/eq, 130 ppm of hydrolysis nature chlorinity) The 60% partial esterification epoxy acrylate resin 95 weight section which reacts the acrylic acid of 60% equivalent of an epoxy group, and is obtained, the acrylic ester (the Nippon Kayaku make -) of a dipentaerythritol caprolactone In the DPCA-605 weight section, the heating dissolution of 3 and the 6-screw (2-methyl-2-morpholino propionyl)-9-m-octyl carbazole (Asahi Denka Kogyo make,

ADEKAOPUTOMA N-1414) 1.8 weight section was carried out at 90 degrees C as a radical type-of-seasonal-prevalence photopolymerization initiator, and resin liquid was obtained. Furthermore, an amino silane coupling agent (N-beta (aminoethyl) gamma-aminopropyl trimethoxysilane -) The product made from Shim-etsu silicone, the KBM-603 1.2 weight section, isophthalic acid dihydrazide (the melting point of 224 degrees C) The thing 8.6 section adjusted to the mean particle diameter of 1.7 micrometers by jet mill grinding. The melting crushing silica (made in [ Tatsumori ], crystallite 1FF, mean particle diameter of 1.0 micrometers) 10 weight section. The spherical silica (15 Osaka formation make, SS- mean particle diameter of 0.5 micrometers) 10 weight section and the talc (Tomoe Engineering make, HTPultra5C, mean particle diameter of 0.5 micrometers) 10 weight section were added, it kneaded with 3 rolls, and the liquid crystal sealing compound of this invention was obtained. The viscosity (25 degrees C) of a liquid crystal sealing compound was 280 Pa-s (R form viscometer (east machine industrial incorporated company make)).

[0042]

Liquid crystal stain resistance test

After measurement of the specific resistance of the contact liquid crystal which is the index of the stain resistance to liquid crystal puts 0.1g of liquid crystal sealing compounds into a sample bottle, and adds 1ml (the Merck make, MLC-6866-100) of liquid crystal and it irradiates the ultraviolet rays of 3000 mJ/cm<sup>2</sup> with a UV irradiation machine, it is supplied to 120-degree-C oven for 1 hour, and is left at a room temperature after that for 1 hour. It carried out by picking out only liquid crystal from the sample bottle which processing finished, putting into a fluid electrode LE 21 (Ando Electric make), and measuring the specific resistance of the liquid crystal of 4 minutes after by measurement electrical-potential-difference 10V by the ADVANTEST electrometer R-8340. The result was shown in Table 1. Here, in the comparison with the resistivity of the liquid crystal which the resistivity of the liquid crystal which was contacted to the liquid crystal sealing compound and processed similarly without contacting a liquid crystal sealing compound, it judged that that to which the digit count of the resistivity of contact liquid crystal does not fall double or more figures is good.

[0043]

Glass substrate lamination gap formation test

5-micrometer glass fiber 1g is added to 100g of obtained liquid crystal sealing compounds as a spacer, and mixed churning is performed to them. After applying this liquid crystal sealing compound on a 50mmx50mm glass substrate, inserting the glass substrate of the same size into that glass substrate with superposition and a clip at 25 degrees C and irradiating the ultraviolet rays of 3000 mJ/cm<sup>2</sup> with a UV irradiation machine after that, it supplied to 120-degree-C oven for 1 hour, and it was stiffened. It was checked whether the liquid crystal sealing compound had been crushed by the microscope to the thickness of a 5-micrometer spacer in this glass substrate. The result was shown in Table 1.

[0044]

Bond strength test

5-micrometer glass fiber 1g is added to 100g of obtained liquid crystal sealing compounds as a spacer, and mixed churning is performed to them. This liquid crystal sealing compound is applied on a 50mmx50mm glass substrate, the 1.5mmx1.5mm piece of glass was supplied to 120-degree-C oven for 1 hour, after irradiating the ultraviolet rays of 3000 mJ/cm<sup>2</sup> with a lamination UV irradiation machine, and it was made to harden on that liquid crystal sealing compound. The shear bond strength of the piece of glass was measured. The result was shown in Table 1.

[0045]

Preservation stability test

The obtained liquid crystal sealing compound was left at 30 degrees C, and aging of viscosity was measured. The time amount from which viscosity doubles [ more than ] was measured. The result was shown in Table 1.

[0046]

Glass transition point

After irradiating the ultraviolet rays of 3000 mJ/cm<sup>2</sup> with a UV irradiation machine what was

used as the thin film with a thickness of 60 micrometers on both sides of the obtained liquid crystal sealing compound at the polyethylene terephthalate (PET) film, it supplies to 120-degree-C oven for 1 hour, it was stiffened, the PET film after hardening was removed, and it considered as the sample. The glass transition point was measured in TMA testing-machine (vacuum science-and-engineering incorporated company make) hauling mode.

[0047]

As Table 1 shows, an example 1 and the example 1 of a comparison are known by that excel in workability and lamination nature, preservation stability is good, and liquid crystal stain resistance is low. However, since the example 1 of a comparison has a very slow cure rate in 120 degrees C, it is inadequate in 120-degree-C 1 hour in hardening, and since a glass transition point and bond strength become low as the result, practical use is not deserved.

[0048]

表 1

	実施例 1	比較例 1
粘度 (Pa · s)	300	280
基板のギャップ形成	良好	良好
液晶汚染性	良好	良好
接着強度	75 MPa	65 MPa
保存安定性	48時間	48時間
ガラス転移点	120℃	80℃

[0049]

[Effect of the invention]

It excelled in the spreading workability and lamination nature to a substrate, and preservation stability was good and manufacture of the liquid crystal display cell the yield and whose productivity improved was attained by using the liquid crystal sealing compound of this invention excellent in strong bond strength and low liquid crystal stain resistance for a liquid crystal dropping method of construction.

[Translation done.]